

(C) FILE CAPLUS

AN - 1995:294712 CAPLUS

DN - 122:189365

TI - Polyester compositions containing amide nucleating agents

IN - Yoshimura, Masafumi; Ikeda, Naoki; Mizoguchi, Kazuaki; Sadamitsu, Kyoshi; Kawahara, Yasuyuki; Yana, Yoshitaka; Kitagawa, Hiroshi

PA - Shin Nippon Rika Kk, Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

FAN.CNT 1

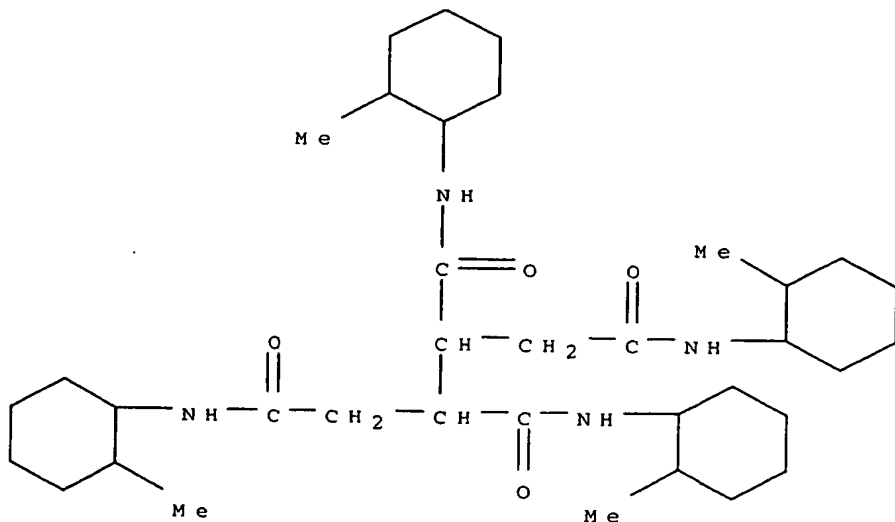
	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN	JP6263969	A	19940920	JP 1994-13163	19940110
	JP3430609B2	B2	20030728		
PRAI-	JP 1993-21886	A	19930113		
OS	MARPAT 122:189365				
IT	160535-09-1				

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(nucleating agent; PET compns. contg. amide nucleating agents with good mold release properties)

RN - 160535-09-1 CAPLUS

CN - 1,2,3,4-Butanetetra-carboxamide, N,N',N'',N'''-tetrakis(2-methylcyclohexyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263969

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 67/02

C 0 8 K 5/20

識別記号

K J Y

庁内整理番号

8933-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 発明の数 2 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-13163

(22)出願日 平成6年(1994)1月10日

(31)優先権主張番号 特願平5-21886

(32)優先日 平5(1993)1月13日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

(72)発明者 吉村 雅史

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72)発明者 池田 直紀

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72)発明者 溝口 和昭

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

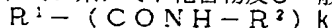
(57)【要約】

【目的】 結晶化速度が大きく、成形性に優れた新規有用なポリエステル樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリエステル樹脂、並びにポリカルボン酸系アミド化合物、ポリアミン系アミド化合物及びポリアミノ酸系アミド化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド化合物を含有する。

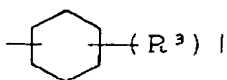
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂、並びに一般式(1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物、一般式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物及び一般式*

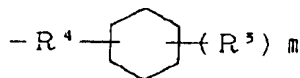


【式中、 R^1 は炭素数1～25の飽和或いは不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のポリカルボン酸残基を表す。 R^2 は炭素数1～18のアルキル基若しくはアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、

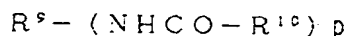
【化2】



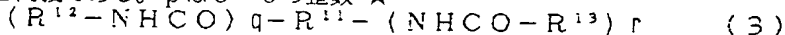
【化3】



【化4】



【式中、 R^9 は炭素数1～25の飽和或いは不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のポリアミン残基を表す。 R^{10} は一般式(i)の R^2 と同義である。 p は3～6の整数★



【式中、 R^{11} は炭素数1～25の飽和或いは不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のポリアミノ酸残基を表す。 R^{12} 、 R^{13} は夫々一般式(1)の R^2 と同義であって、同一又は異なっているてもよい。 q 、 r は1～5の整数を示す。但し、 $6 \geq q + r \geq 3$ である。]

【請求項2】 アミド化合物が、同一又は異なった少なくとも1つの脂環族基を有する1種若しくは2種以上のアミド化合物である請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリエステル樹脂組成物に関する。更に詳しくは、結晶化速度を高め、成形性を向上せしめるためのアミド化合物を核剤として配合してなるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリエステル樹脂は、耐熱性、耐光性、耐薬品性をはじめとして優れた物理的、機械的性質を有していることから、繊維、フィルム及び成形品として広く使用されている。

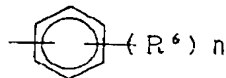
【0003】しかしながら、ポリエチレンテレフタレートに代表される一部のポリエステルは、一般に成形性が

* (3)で表されるポリアミノ酸系アミド化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド化合物を含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【化1】

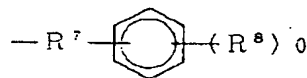
(1)

※



又は

【化5】



で表される基を表す。 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 は同一又は異なって、炭素数1～18のアルキル基若しくはアルケニル基若しくはアルコキシ基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。 R^4 、 R^7 は同一又は異なって、炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。 k は3～6の整数を示す。 l 、 n は夫々1～5の整数を示す。 m 、 o は夫々0～5の整数を示す。]

【化6】

(2)

★を示す。]

【化7】

劣り、射出成形品や押出し成形品としての使用には問題を残していた。その理由は、これらのポリエステルの結晶化速度が遅く、通常の熱可塑性樹脂の射出成形に用いられる60～100℃付近の低温金型温度では、十分に結晶化させることができないためである。その結果、良好な成形品を得ることができないのが現状であった。

【0004】これらの欠点を解消する目的で、金型温度を高くし、保持時間を長くすることが試みられているが(特公昭45-18788号)、この方法では成形サイクルが長くなり成形コストが高くなるため実用的でない。

【0005】一方、結晶性ポリマーの結晶核生成を均一にし、結晶化速度を速くするために核剤を添加する方法も提案されている。かかる核剤としては、例えば、タルク、クレイ、マイカ、カオリン等の無機物(特公昭44-7542号)、有機カルボン酸金属塩(特公昭48-4097号)等が挙げられる。しかし、これらの化合物は、結晶化速度の改善効果が不十分であったり、ポリエステル自体の物性低下を引き起こす等の問題があり、満足な成形性は得られなかった。

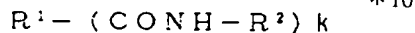
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の核剤

の問題点を解消し、結晶化速度が速く、成形性に優れた新規有用なポリエステル樹脂組成物を提案することを目的とする。

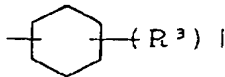
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、ポリエステル樹脂に対し、特定の構造を有するアミド化合物を配合することにより所期の効果が得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

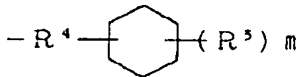


【式中、 R^1 は炭素数1～25の飽和或いは不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のポリカルボン酸残基を表す。 R^2 は炭素数1～18のアルキル基若しくはアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、

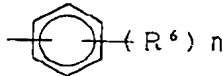
【化9】



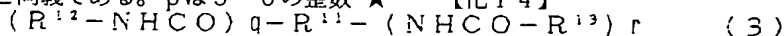
【化10】



【化11】

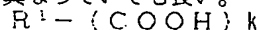


【式中、 R^9 は炭素数1～25の飽和或いは不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のポリアミン残基を表す。 R^{10} は一般式(1)の R^2 と同義である。 p は3～6の整数



【式中、 R^{11} は炭素数1～25の飽和或いは不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のポリアミノ酸残基を表す。 R^{12} 、 R^{13} は夫々一般式(1)の R^2 と同義であって、同一又は異なってもよい。 q 、 r は1～5の整数を示す。但し、 $6 \geq q + r \geq 3$ である。]

【0012】上記夫々の一般式で表されるアミド化合物の中でも、少なくとも1つの脂環族基を有する1種若しくは2種以上のアミド化合物が特に効果的である。2つ以上の脂環族基を有するアミド化合物において、夫々の脂環族基の種類は、同一でも異なっても良い。☆



【式中、 R^1 及び k は前記と同義である。】

【0015】

*【0008】即ち、本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂、並びに一般式(1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物、一般式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物及び一般式(3)で表されるポリアミノカルボン酸系アミド化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド化合物を含有することを特徴とする。

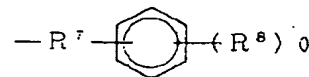
【0009】

【化8】

(1)

※又は

【化12】



で表される基を表す。 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 は同一又は異なっており、炭素数1～18のアルキル基若しくはアルケニル基若しくはアルコキシ基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。 R^4 、 R^7 は同一又は異なっており、炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。 k は3～6の整数を示す。1、 n は夫々1～5の整数を示す。 m 、 o は夫々0～5の整数を示す。]

【0010】

【化13】

30

※

(2)

★を示す。]

【0011】

【化14】

(3)

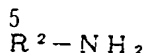
☆【0013】一般式(1)で示されるポリカルボン酸系アミド化合物は、下記一般式(1a)で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリカルボン酸又はその無水物と一般式(1b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミンとを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0014】

【化15】

(1a)

【化16】

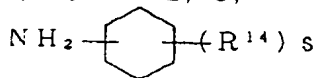


(1 b)

[式中、 R^2 は前記と同義である。]

【0016】脂肪族ポリカルボン酸としては、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、プロペントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、エタンテトラカルボン酸、プロパンテトラカルボン酸、ペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸〔特に、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸（以下「BTC」と略記する。）〕、ドデカンテトラカルボン酸、ペンタンペンタカルボン酸、テトラデカンヘキサカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレングリコールビス（ β -アミノエチルエーテル）N, N, N', N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸、1, 3-ジアミノプロパン-2-オール-N, N, N', N'-四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン-N, N, N', N'-四酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、1, 6-ヘキサンジアミン四酢酸、N-（2-カルボキシエチル）イミノ二酢酸等が例示される。

【0017】脂環族ポリカルボン酸としては、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサントトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、5-(コハク酸)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(以下「SMSD」と略記する。)、ビスシクロ[2. 2. 2]オクター7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、シクロヘキサヘキサカルボン酸、5, 6, 9, 10-テトラカルボキシトリシクロ[6. 2. 2. 0^{2,7}]ドデカ-2, 11-エジン及びその低級アルキル置換体(例えば、3位、8位、11位又は12位のメチル置換体)、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロベンチル酢酸、6-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2, 3-トリカルボン酸、3, 5, 6-トリカルボキシノルボネン-2-酢酸、チオビス(ノルボネン-2, 3-ジカルボン酸)、ビスシクロ[4. 2. 0]オクタン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸、1, 1'-ビスシクロプロパン-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、1, 2-ビス(2, 3-ジメチル-2, 3-ジカルボキシシクロブチル)エタン、ピラジン-2, 3, *



〔式中、 R^{14} は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。sは1～

* 5, 6-テトラカルボン酸、トリシクロ [4. 2. 2. 0^{2,5}] デカン-9-エン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸（以下「TDA」と略記する。）及びその低級アルキル置換体（例えば、1位、5位、6位又は7位のメチル置換体）、2, 3, 4, 5, 6, 12, 13-オクタヒドロフェナントレン-3, 4, 5, 6-テトラカルボン酸等が例示される。

【0018】芳香族ポリカルボン酸としては、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、4, 4'-ジナフタル酸、ベンジジン-3, 3'-ジカルボキシル-N, N'-四酢酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、フタロシアニンテトラカルボン酸、エチレングリコールトリメリット酸ジエステル、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリントリメリット酸トリエステル等が例示される。

【001.9】脂肪族モノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-アミルアミン、*tert*-アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、*tert*-オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ペンタデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデセニルアミン、アリルアミン等が例示される。

【0020】脂環族モノアミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン等の他、一般式（4）又は一般式（5）で表される化合物が例示される。

【0 0 2 1】

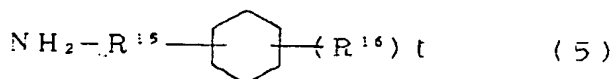
【化 1 7】

(4)

5の整数を示す。]

【0 0 2 2】

【化 18】



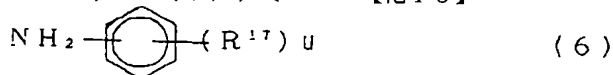
〔式中、 R^{15} は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。 R^{16} は一般式(4)における R^{14} と同義である。 t は0~5の整数を示す。〕

【0023】一般式(4)で表される脂環族モノアミンとしては、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン、tert-ブチルシクロヘキシルアミン、n-ブチルシクロヘキシルアミン、イソブチルシクロヘキシルアミン、sec-ブチルシクロヘキシルアミン、n-アミルシクロヘキシルアミン、イソアミルシクロヘキシルアミン、sec-アミルシクロヘキシルアミン、tert-アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシルシクロヘキシルアミン、ヘプチルシクロヘキシルアミン、オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキシルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、ウンデシルシクロヘキシルアミン、ドデシルシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、フェニルシクロヘキシルアミン、

【0024】ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-n-アミルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロヘキシルアミン、

【0025】トリメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、

【0026】メトキシシクロヘキシルアミン、エトキシシクロヘキシルアミン、ジメトキシシクロヘキシルアミン*



〔式中、 R^{17} は一般式(4)における R^{14} と同義である。 u は1~5の整数を示す。〕

*ン、ジエトキシシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブトキシシクロヘキシルアミン、トリメトキシシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、

【0027】クロロシクロヘキシルアミン、ジクロロシクロヘキシルアミン、メチルクロロシクロヘキシルアミン、トリクロロシクロヘキシルアミン、プロモシクロヘキシルアミン、ジプロモシクロヘキシルアミン、トリプロモシクロヘキシルアミン等が例示される。

【0028】一般式(5)で表される脂環族モノアミンとしては、シクロヘキシルメチルアミン、メチルシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルメチルアミン、トリメチルシクロヘキシルメチルアミン、メトキシシクロヘキシルメチルアミン、エトキシシクロヘキシルメチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルメチルアミン、クロロシクロヘキシルメチルアミン、ジクロロシクロヘキシルメチルアミン、

【0029】 α -シクロヘキシルエチルアミン、 β -シクロヘキシルエチルアミン、メトキシシクロヘキシルエチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルエチルアミン、クロロシクロヘキシルエチルアミン、ジクロロシクロヘキシルエチルアミン、

【0030】 α -シクロヘキシルプロピルアミン、 β -シクロヘキシルプロピルアミン、 γ -シクロヘキシルプロピルアミン、メチルシクロヘキシルプロピルアミン等が例示される。

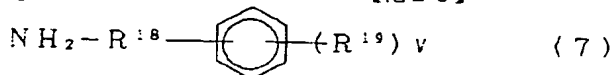
【0031】芳香族モノアミンとしては、アニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンの他に、一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物が例示される。

【0032】

【化19】

※【0033】

※【化20】



〔式中、 R^{18} は一般式(5)における R^{15} と同義である。 R^{19} は一般式(4)における R^{14} と同義である。 v は0~5の整数を示す。〕

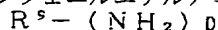
【0034】一般式(6)で表される芳香族モノアミンとしては、トルイジン、エチルアニリン、プロピルアニ

リン、クミジン、tert-ブチルアニリン、n-ブチルアニリン、イソブチルアニリン、sec-ブチルアニリン、n-アミルアニリン、イソアミルアニリン、sec-アミルアニリン、tert-アミルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、オクチルアニリン、ノニルアニ

リン、デシルアニリン、ウンデシルアニリン、ドデシルアニリン、シクロヘキシルアニリン、アミノフェニル、アミノスチレン、

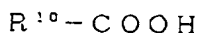
【0035】ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジプロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-n-ブチルアニリン、ジ-sec-ブチルアニリン、ジ-tert-ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、トリプロピルアニリン、トリ-tert-ブチルアニリン、アニシジン、エトキシアニリン、ジメトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリメトキシアニリン、トリ-n-ブトキシアニリン、クロロアニリン、ジクロロアニリン、トリクロロアニリン、ブロモアニリン、ジブロモアニリン、トリブロモアニリン等が例示される。

【0036】一般式(7)で表される芳香族モノアミンとしては、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリメチルベンジルアミン、メトキシベンジルアミン、エトキシベンジルアミン、ジメトキシベンジルアミン、クロロベンジルアミン、ジクロロベンジルアミン、 α -フェニルエチルアミン、 β -フェニルエチルアミン、メトキシフェニルエチルアミン、*20



[式中、 R^9 及びpは前記と同義である。]

【0040】

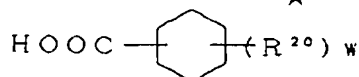


[式中、 R^{10} は前記と同義である。]

【0041】脂肪族ポリアミンとしては、トリス(2-アミノエチル)アミン、トリス(3-アミノプロピル)アミン、1, 6, 11-トリアミノウンデカン、4-アミノメチル-1, 8-ジアミノオクタン、N-(2-アミノエチル)-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、1, 2, 3-トリアミノプロパン、1, 2, 3, 4-テトラアミノブタン等が例示される。

【0042】脂環族ポリアミンとしては、メラミン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 4, 5-テトラアミノシクロヘキサン等が例示される。

【0043】芳香族ポリアミンとしては、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、パラローズアニリン、2, 4, 6-トリアミノフェノール、3, 3'-ジアミノベンジジン、トリス(4-アミノフェニル)メタン等が例示される。★



[式中、 R^{20} は炭素数1~18のアルキル基若しくはアルケニル基若しくはアルコキシル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表

*ジメトキシフェニルエチルアミン、クロロフェニルエチルアミン、ジクロロフェニルエチルアミン、 α -フェニルプロピルアミン、 β -フェニルプロピルアミン、 γ -フェニルプロピルアミン、メチルフェニルプロピルアミン等が例示される。

【0037】一般式(1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物の中でも、特にBTCテトラシクロヘキシルアミド、BTCテトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、TDAテトラシクロヘキシルアミド、TDAテトラ(2-メチルアニリド)、SMSDテトラシクロヘキシルアミド、トリメシン酸トリアニリド、トリメシン酸トリ(2-メチルアニリド)等が推奨される。

【0038】一般式(2)で示されるポリアミン系アミド化合物は、下記一般式(2a)で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリアミンと一般式(2b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸とを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0039】

【化21】

(2a)

※【化22】

(2b)

★【0044】脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、エライジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレイン酸、ピバリン酸等が例示れる。

【0045】脂環族モノカルボン酸としては、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、メチルシクロペンタンカルボン酸、フェニルシクロペンタンカルボン酸、シクロペンテンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、ブチルシクロヘキセンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、メチルシクロヘプタンカルボン酸の他に、一般式(8)又は一般式(9)で表される化合物が例示される。

【0046】

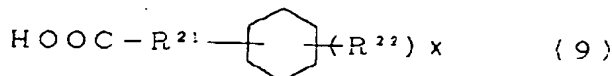
【化23】

(8)

す。 w は1~5の整数を示す。]

【0047】

【化24】



〔式中、 R^{21} は炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。 R^{22} は一般式(8)における R^{20} と同義である。 x は0～5の整数を示す。〕

【0048】一般式(8)で表される脂環族モノカルボン酸としては、メチルシクロヘキサンカルボン酸、エチルシクロヘキサンカルボン酸、プロピルシクロヘキサンカルボン酸、ブチルシクロヘキサンカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサンカルボン酸、フェニルシクロヘキサンカルボン酸、クロロシクロヘキサンカルボン酸、ブロモシクロヘキサンカルボン酸、ジメチルシクロヘキサンカルボン酸、ジ-tert-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、メトキシシクロヘキサンカルボン酸、エトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジメトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジエトキシ*

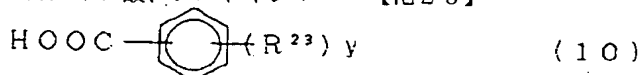
*シクロヘキサンカルボン酸、ジクロロシクロヘキサンカルボン酸、トリメチルシクロヘキサンカルボン酸、トリメトキシシクロヘキサンカルボン酸、トリエトキシシクロヘキサンカルボン酸等が例示される。

【0049】一般式(9)で表される脂環族モノカルボン酸としては、シクロヘキシル酢酸、メチルシクロヘキシル酢酸、メトキシシクロヘキシル酢酸、シクロヘキシルプロピオン酸、シクロヘキシル酪酸等が例示される。

【0050】芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、9-カルボキシアントラセンの他に、一般式(10)又は一般式(11)で表される化合物が挙げられる。

【0051】

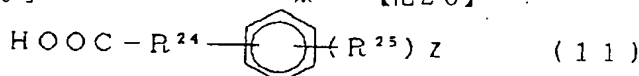
【化25】



〔式中、 R^{23} は一般式(8)における R^{20} と同義である。 y は1～5の整数を示す。〕

※【0052】

【化26】



〔式中、 R^{24} は一般式(9)における R^{21} と同義である。 R^{25} は一般式(8)における R^{20} と同義である。 z は0～5の整数を示す。〕

【0053】一般式(10)で表される芳香族モノカルボン酸としては、メチル安息香酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、ペンチル安息香酸、ヘキシル安息香酸、フェニル安息香酸、シクロヘキシル安息香酸、クロロ安息香酸、ブロモ安息香酸、メトキシ安息香酸、エトキシ安息香酸、ジメチル安息香酸、ジ-tert-ブチル安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ジエトキシ安息香酸、ジクロロ安息香酸、トリメチル安息香酸、トリメトキシ安息香酸、トリエトキシ安息香酸等が例示される。

【0054】一般式(11)で表される芳香族モノカルボン酸としては、フェニル酢酸、メチルフェニル酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル*

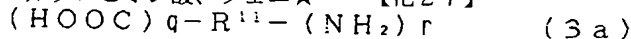
★ル酪酸等が例示される。

【0055】一般式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物の中でも、特に N' 、 N'' 、 N''' -トリシクロヘキサンカルボニルトリス(2-アミノエチル)アミン、 N 、 N' 、 N'' -トリシクロヘキサンカルボニル-1,6,11-トリアミノウンデカン等が推奨される。

【0056】一般式(3)で示されるポリアミノ酸系アミド化合物は、下記一般式(3a)で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリアミノ酸と一般式(3b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミン及び一般式(3c)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸とを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0057】

【化27】



〔式中、 R^{11} 、 q 、 r 及び $q+r$ は前記と同義である。〕

☆【0058】

☆

【化28】



〔式中、 R^{12} は前記と同義である。〕

◆【化29】

◆

【0059】



〔式中、 R^{13} は前記と同義である。〕

50 【0060】脂肪族ポリアミノ酸としては、2-アミノ

アジピン酸、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、シスチン、グルタミン酸、グルタミン、オルニチン、クレアチン、S-(カルボキシメチル)シスチン、アミノマロン酸等が例示される。

【0061】脂環族ポリアミノ酸としては、3, 5-ジアミノシクロヘキサノカルボン酸、1-アミノ-1, 3-シクロヘキサジカルボン酸等が例示される。

【0062】芳香族ポリアミノ酸としては、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン等が例示される。

【0063】一般式(3)で表されるアミド化合物の原料であるモノアミンは、一般式(1)で表されるアミド化合物の原料であるモノアミンと同一である。又、同じく原料であるモノカルボン酸は、一般式(2)で表されるアミド化合物の原料であるモノカルボン酸と同一である。

【0064】一般式(3)で表されるポリアミノ酸系アミド化合物の中でも、特にN, N'-ジシクロヘキサノカルボニル-3, 5-ジアミノ安息香酸シクロヘキシルアミド等が推奨される。

【0065】本発明で用いるポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸(或いはそのエステル形成性誘導体)とジオールとを主成分とし、重縮合反応により得られる重合体乃至は共重合体であって、所定の効果が得られる限り、その構造上、特に限定されるものではない。

【0066】ここでいうジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸等が挙げられる。特に、テレフタル酸が好ましく使用される。これらのジカルボン酸は、単独で又は適宜2種以上を混合して使用しても良い。

【0067】ジカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、上記ジカルボン酸のジメチルエステル等が例示される。

【0068】又、ジオール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等及びそれらの混合物等が挙げられる。

【0069】具体的なポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等が例示される。

【0070】本発明において使用するポリエステル樹脂は、その極限粘度(0-クロロフェノール溶液、25℃)が、0.3dl/g以上のものが好ましい。

【0071】本発明に係るアミド化合物の配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されず適宜選択するこ

とができるが、通常、ポリエステル樹脂100重量部に対し0.001~10重量部程度、より好ましくは0.01~5重量部程度である。0.001重量部未満の場合には、所定の改質効果が得られにくく、10重量部を越えて配合した場合には配合量に見合うだけの改質効果が期待できず、実際的でないばかりか不経済であって、いずれの場合も好ましくない。

【0072】本発明に係る樹脂組成物において、必要に応じて各種の有機酸塩や無機化合物を併用することも、成形加工性の向上の観点から好ましい。

【0073】これら併用する化合物の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、モンタン酸エステルの部分ケン化物のナトリウム塩及びバリウム塩、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体等のアイオノマー、フェノール類のナトリウム塩、安息香酸ナトリウム、タルク等が挙げられる。

【0074】更に、本発明樹脂組成物に対して、従来公知の結晶化促進剤を併用することにより、成形性を更に向上させることができる。

【0075】このような結晶化促進剤の具体例として、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール、そのカルボン酸ジエステル、 α , ω -ジアルキルエーテル化ポリプロピレングリコール等の α , ω -ジアルキルエーテル化ポリアルキレングリコール、ネオペンチルグリコールジベンゾエート等の安息香酸エステル化合物、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物、ポリラクトンやポリエチレンアジペート等の脂肪族ポリエステル等を挙げることができる。

【0076】本発明に係る樹脂組成物には、必要に応じて他の成分、例えば顔料、染料、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、帯電防止剤、安定剤、充填剤、強化材、難燃剤、可塑剤、他の重合体、他の核剤等を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0077】かくして得られるポリエステル樹脂組成物は、結晶化速度が速く、成形性に優れ、引張強度、弾性率等の機械的特性も良好である。

【0078】本発明に用いる核剤の配合方法は、特に限定されず、重合時に添加する方法、押し出し機により熔融混練する方法、射出成形時に添加する方法、ドライブレンドする方法及びこれらの方法を組み合わせた方法が利用できる。通常、押し出し機による熔融混練が好ましい。

【0079】本発明のポリエステル樹脂組成物は、押し出し成形、射出成形、中空成形、真空成形等の通常の成形方法に適用することができ、自動車部品、電気電子部品、フィルム、シート等の成形品とすることができる。

【0080】

【実施例】以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。

10

20

30

40

50

【0081】実施例1

110℃で7時間減圧乾燥した極限粘度が0.80dl/g（ α -クロロフェノール溶液、25℃）のポリエチレンテレフタレート100重量部にBTCテトラ（2-メチルシクロヘキシルアミド）（本核剤A）0.2重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、290℃に設定した20mmφの一軸押出機で熔融混合し、ペレット化した。

【0082】得られたポリエチレンテレフタレート組成物を110℃で5時間減圧乾燥し、290℃に保持したプレス成形機でプレス成形を行った。通水冷却プレスで急冷し、厚さ0.5mmのシートを得た。DSC測定装置により、そのシートの昇温過程及び降温過程での結晶化温度を20℃/minの速度で測定し、降温結晶化温度

（Tcc）と昇温結晶化温度（Tch）との差（ $\Delta T = T_{cc} - T_{ch}$ ）を算出し、結晶性を評価した（ ΔT が大きいほど結晶性は大きい）。

【0083】次に、得られたペレットの極限粘度（ α -クロロフェノール溶液、25℃）を測定し、樹脂組成物製造時のポリエステル分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0084】実施例2

核剤としてTDAテトラ（2-メチルアニリド）（本核剤B）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0085】実施例3

核剤としてSMSDテトラシクロヘキシルアミド（本核剤C）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0086】実施例4

核剤としてBTCテトラシクロヘキシルアミド（本核剤D）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0087】実施例5

核剤としてTDAテトラシクロヘキシルアミド（本核剤E）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び

分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0088】実施例6

核剤としてトリメシン酸トリ（2-メチルアニリド）

（本核剤F）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0089】実施例7

核剤としてトリメシン酸トリアニリド（本核剤G）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0090】実施例8

核剤としてN', N'', N'''-トリシクロヘキサンカルボニル-トリス（2-アミノエチル）アミン（本核剤H）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0091】実施例9

核剤としてN', N'', N'''-トリシクロヘキサンカルボニル-1, 6, 11-トリアミノウンデカン（本核剤I）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0092】比較例1

核剤としてタルク（比較核剤1）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0093】比較例2

核剤として安息香酸ナトリウム（比較核剤2）を適用した他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0094】比較例3

アミド化合物を添加しない他は実施例1と同様にして、Tch、Tcc、 ΔT 及びペレットの極限粘度を測定し、結晶性及び分子量の安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【表1】

第 1 表

	核剤の種類	Tch (°C)	Tcc (°C)	ΔT (°C)	極限粘度 (dl/g)
実施例 1	本核剤 A	120	219	99	0.76
実施例 2	本核剤 B	122	219	97	0.75
実施例 3	本核剤 C	122	218	96	0.76
実施例 4	本核剤 D	120	216	96	0.74
実施例 5	本核剤 E	123	218	95	0.74
実施例 6	本核剤 F	126	218	92	0.75
実施例 7	本核剤 G	127	218	91	0.76
実施例 8	本核剤 H	121	217	96	0.76
実施例 9	本核剤 I	122	217	95	0.75
比較例 1	比較核剤 1	136	211	75	0.74
比較例 2	比較核剤 2	122	212	90	0.52
比較例 3	—	139	196	57	0.78

【0095】実施例 10

実施例 1 と同様にして得られたペレットを 110℃で 5 時間減圧乾燥した後、280℃に設定した射出成形機

(型締圧 40 トン、日精樹脂工業社製)を用いて、射出時間 15 秒、冷却時間 20 秒、金型温度 140℃で ASTM 1 号ダンベル試験片を成形した。この時の金型からの離型性を以下の 3 段階に評価した。

○：離型性が良好、△：離型性がやや悪い、×：離型性が悪い

【0096】又、得られたダンベル試験片を用い、ASTM D-638 に従い、引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0097】実施例 11

金型温度を 110℃とした他は、実施例 10 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0098】実施例 12

金型温度を 80℃とした他は、実施例 10 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0099】実施例 13

核剤として「本核剤 B」を用い、金型温度として 110℃を選択した他は実施例 10 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0100】実施例 14

金型温度を 80℃とした他は、実施例 13 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0101】実施例 15

核剤として「本核剤 C」を用い、金型温度として 110℃を選択した他は実施例 10 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0102】実施例 16

金型温度を 80℃とした他は、実施例 15 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0103】比較例 4

核剤として「比較核剤 1」を用い、金型温度として 110℃を選択した他は実施例 10 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0104】比較例 5

金型温度を 80℃とした他は、比較例 4 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0105】比較例 6

核剤として「比較核剤 2」を用い、金型温度として 110℃を選択した他は実施例 10 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0106】比較例 7

金型温度を 80℃とした他は、比較例 6 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0107】比較例 8

アミド化合物を添加しない他は実施例 10 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【0108】比較例 9

金型温度を 80℃とした他は、比較例 8 と同様にして離型性及び引張強度を測定した。得られた結果を第 2 表に示す。

【表 2】

19
第 2 表

	核剤の種類	金型温度 (℃)	成型性	引張強度 (kg/cm ²)
実施例 10	本核剤 A	140	○	680
実施例 11	本核剤 A	110	○	655
実施例 12	本核剤 A	80	○	595
実施例 13	本核剤 B	110	○	650
実施例 14	本核剤 B	80	○	590
実施例 15	本核剤 C	110	○	650
実施例 16	本核剤 C	80	○	590
比較例 4	比較核剤 1	110	△	515
比較例 5	比較核剤 1	80	×	495
比較例 6	比較核剤 2	110	○	520
比較例 7	比較核剤 2	80	△	500
比較例 8	—	140	△	560
比較例 9	—	80	×	480

*

*【0109】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂組成物は、結晶化速度が速く、低温金型での成形性に優れるため、成形サイクルの短縮が可能であり、射出成形等による生産性が大幅に向上する。又、得られた成形品は機械物性にも優れるため、電気電子部品、自動車部品その他工業部品として有用である。

10

フロントページの続き

(72)発明者 定光 清
京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 川原 康行
京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 梁 吉孝
京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 北川 宏
京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内